

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **04-206188**

(43)Date of publication of application : **28.07.1992**

(51)Int.CI.

H05B 3/20
B41J 2/335
H01C 7/00

(21)Application number : **02-325778**

(71)Applicant : **KAWAI MUSICAL INSTR MFG
CO LTD**

(22)Date of filing :

29.11.1990

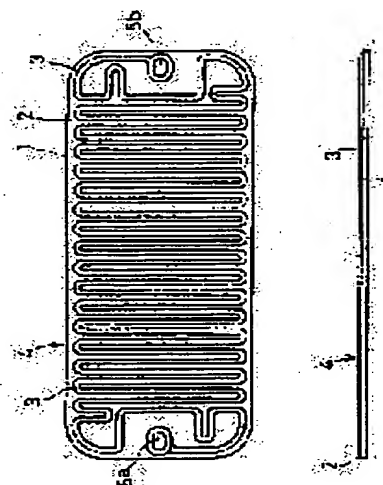
(72)Inventor : **KURITA HIROYUKI**

(54) PASTE FOR SURFACE HEATING BODY

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a surface heating body paste of high allowable temperature, and of little difference in allowable temperature by applying and sintering primary materials of silver, palladium, boron oxide, and lead oxide, on a substrate surface, so as to form a surface heating body.

CONSTITUTION: A paste for surface heating body primarily comprising silver, palladium, boron oxide and lead oxide, is applied by sleek printing, on a substrate surface 2 of a ceramic substrate 1. A circuit 3 of the width of 3mm, and the entire length of 2719mm, for example, is formed, and is sintered at a fixed temperature, and a plurality of surface heating bodies 4 are manufactured for every sample. While a predetermined level of voltage is applied between each end part 5a and 5b of the surface heating body circuit 3 thus obtained, the temperature is measured for each surface heating body 4. The allowable temperature of the circuit of each sample, and the difference in the temperature are thus determined. The allowable temperature is higher and the difference of the allowable temperature is less, compared with the circuit for which a conventional surface heating body is used.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of
rejection]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-206188

⑬ Int. Cl.⁵

H 05 B 3/20
B 41 J 2/335
H 01 C 7/00

識別記号

3 7 3

庁内整理番号

7103-3K

⑭ 公開 平成4年(1992)7月28日

H

9058-5E
8906-2C

B 41 J 3/20

1 1 1 A

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 面発熱体用ペースト

⑯ 特 願 平2-325778

⑰ 出 願 平2(1990)11月29日

⑱ 発 明 者 栗 田 裕 之 静岡県浜松市寺島町200番地 株式会社河合楽器製作所内

⑲ 出 願 人 株式会社河合楽器製作 静岡県浜松市寺島町200番地
所

⑳ 代 理 人 弁理士 北村 欣一 外3名

明 細 書

1. 発明の名称

面発熱体用ペースト

2. 特許請求の範囲

銀と、パラジウムと、酸化ホウ素および酸化亜鉛を主成分とすることを特徴とする面発熱体用ペースト。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は例えば遠赤外線ヒータに用いる面発熱体用ペーストに関する。

(従来の技術)

近年、その発熱効率の優秀性から遠赤外線ヒータが注目されている。これは遠赤外線放射効果を有するムライト、アルミナ、コーディライト等のセラミック基板、ホウロウ基板、耐熱性プラスチック基板等の基板面上に、銀、銅、ニッケルのいずれか1種類に酸化鉛、酸化ケイ素を混合した混合物を主成分としたペーストをスクリーン印刷法、ハケ塗法、押出し法、スプレ

ー法等の各種塗布法で第1図に示すように細線状の発熱層(膜)から成る抵抗発熱回路を形成し、この抵抗発熱回路の両端部間に例えば100Vの電圧をかけて抵抗発熱回路より発熱させ、遠赤外線を放射させるものである。

そして抵抗発熱回路に電圧を印加すると次式

$$W = V^2 / R$$

W: ワット数、V: 印加電圧、R: 抵抗値

により算出されたワット数が出力される。

例えば第1図に示す抵抗発熱回路の両端部間の抵抗値が40Ωであったとすると、該回路に100Vの電圧を印加すると前式により

$$100^2 / 40 = 250W$$

の出力が得られる。

そして出力(ワット数)に依存する温度は該出力値が250Wであれば250℃の温度が得られることとなる。

(発明が解決しようとする課題)

しかしながら、従来、例えばAgとPbOとSiO₂を主成分とした面発熱体用ペーストを

用いた抵抗発熱回路の抵抗値が40Ωの場合、これに100Vの電圧を印加した際、温度が200℃前後で抵抗発熱回路が破壊してしまう。

つまり抵抗値が40Ωの抵抗発熱回路であれば該回路に電圧100V印加すれば当然温度は250℃まで昇温する能力があるのにもかかわらず、200℃前後で断線（自らは250℃をめざしているにもかかわらず途中で破壊する）が生じることとなる。

このような従来ペーストを用いた抵抗発熱回路は電圧100Vを印加すれば250℃をめざしてしまうので、実際には100V用としては使用することが出来ず、使用するには電圧を低下させるか、電流を制限して上昇する温度を抑制しなければならなかった。

そこで抵抗発熱回路の安全性を考慮して計算された最高温度（例えば前記例のように抵抗値40Ωの抵抗発熱回路に電圧100Vを印加した場合、250℃）の60～70%を使用出来る許容温度（前記例の場合では150～160

℃）として設定していた。

また、従来ペーストは原料の1部に酸化鉛（PbO）を用いているので、基板面上に該ペーストを塗布後、温度600℃以上の焼付工程においてPbOが飛散しやすいので、得られた抵抗発熱回路の許容温度に10%以上のバラツキが生じるという問題がある。

本発明は、かかる問題点を解消し、許容温度が少なくとも175℃以上とした抵抗発熱回路に使用することが出来る面発熱体用ペーストを提供することを目的とする。

（課題を解決するための手段）

本考案の面発熱体用ペーストは、銀と、パラジウムと、酸化ホウ素および酸化亜鉛を主成分とすることを特徴とする。

（作用）

前記構成の面発熱体用ペーストは抵抗発熱回路に用いた場合、許容温度は少なくとも175℃以上となる。また該ペーストには酸化鉛を含まないので許容温度のバラツキが少ない。

（実施例）

本考案の具体的実施例を比較例と共に説明する。

実施例1～21

先ず、実施例原料として純度99%以上の銀（Ag）、パラジウム（Pd）、酸化ホウ素（B₂O₃）、酸化亜鉛（ZnO）、またバインダーとして純度49%以上のエチルセルローズ、また溶剤として純度98%以上の酢酸2-（2-ブトキシエトキシ）エチルを夫々用意した。

また、試料の作成にあたって、各原料を表-1に示す組成となるように秤量（組成は各原料の重量）した。

次に酢酸2-（2-ブトキシエトキシ）エチル中に酸化ホウ素（B₂O₃）と酸化亜鉛（ZnO）を添加し、攪拌しながら徐々にエチルセルローズを添加し、常温（25℃）で48時間攪拌した後、常温（25℃）で、密閉状態で24時間放置して混合原料を得た。得られた混合

原料を攪拌しながらこの中に銀（Ag）とパラジウム（Pd）を除々に添加し、常温（25℃）で40時間攪拌して面発熱体用ペーストを作成した。

このように作成された各面発熱体用ペーストを夫々第1図および第2図示のようにセラミック基板1の基板面上2にスクリーン印刷法により塗布して幅3mm、全長2719mmの回路3を形成した後、大気中で30分間放置して、塗布後のペーストのレベリングを行った。

次いでこれを酸化雰囲気中の焼結炉内で、温度750±50℃で10分間の焼付けを施した後、酸化雰囲気中で20分間放置して、抵抗発熱体回路3を備える遠赤外線用の面発熱体4を各試料毎に夫々14個作成した。

このようにして作成された各面発熱体4の夫々について抵抗発熱体回路3の両端部5a、5b間に電圧100Vを通電印加しながら、各面発熱体4からの温度を測定した。そして各試料の回路の許容温度と、温度のバラツキを表-1

に示した。

前記実施例ではバインダーとしてエチルセルロースを用いたが、本発明はこれに限定されるものではなく、前記エチルセルロースの他にニトロセルロース等のセルロース系、また溶剤として酢酸2-(2-ブトキシエトキシ)エチルを用いたが、本発明は特にこれに限定されるものではなく、前記酢酸2-(2-ブトキシエトキシ)エチルの他に酢酸イソアミル、イソプロピルアルコール等を用いてもよい。

また、前記各実施例で示したAgに添加するPd、B₂O₃とZnO、バインダーおよび溶剤の量は本発明は特にこれに限定されるものではなく、得られる面発熱体の回路形状、抵抗値、許容温度、用途、コスト、基板との密着性、耐酸性等に応じて適宜設定すればよい。

例えば面発熱体の回路形状が幅3mm、全長2719mmで、回路抵抗値が40Ωの場合であれば、Ag100に対してPdは5～60程度、また、B₂O₃とZnOは総量で5～50程度とし、

そのB₂O₃とZnOの比率はB₂O₃6～7:ZnO4～3程度、バインダーと溶剤は総量でAgに加えるB₂O₃とZnOの量と同程度の量とし、そのB₂O₃とZnOの比率はバインダー1に溶剤を9～12程度とすればよい。

比較例1～9

比較例原料としてAg、Pd、B₂O₃、ZnOの代わりに純度99%以上の銀(Ag)、クロム(Cr)、ニッケル(Ni)、酸化鉛(PbO)、酸化ケイ素(SiO₂)を用いる以外は、前記実施例と同様にして表-1に示す組成の比較例ペーストを作成した後、前記実施例と同様にして夫々の面発熱体4を作成した。

そして、前記実施例と同様方法で各比較例回路の許容温度と、バラツキを調べ、その結果を表-1に示した。

尚、各面発熱体4の回路3の両端部5a、5b間の抵抗値はいずれも40Ωとなるように予めペースト組成を設定した。

尚、表-1における許容温度は抵抗発熱体回路3を備える基板上に温度センサーを配置し、該抵抗発熱体回路3の両端部5a、5b間に電圧100Vを過電印加し、該面発熱体4の回路3が破壊する温度を温度センサーで測定し、測定された夫々の面発熱体の温度の総平均値の60%値とした。

また許容温度のバラツキは該面発熱体の測定された最高と最低の温度差を1/2値とし、更に該値の60%値を前記許容温度値で割ってその百分率とした。

表-1から明らかなように本発明ペーストを用いた実施例1～21はいずれも許容温度が175℃以上であり、また許容温度のバラツキが5%以下であるのに対して、従来のペーストを用いた比較例1～9は許容温度が150℃以下と低く、しかも許容温度のバラツキは9%以上と多かった。

従って、本発明ペーストを用いた抵抗発熱回路は従来ペーストを用いた抵抗発熱回路に比し

表-1

	組 成 (重量)						許 容 温 度 (℃)
	Ag	Pb	B ₂ O ₃ +ZnO	SiO ₂ +ZnO	酢酸2-(2-ブトキシエトキシ)エチル	温度(℃/100V時)	
実施例1	100	18.8	6.8	0.6	5.7	412	2.0
実施例2	100	18.8	10.0	1.0	9.0	397	2.5
実施例3	100	13.8	14.2	1.4	12.8	363	2.6
実施例4	100	13.8	18.9	1.9	17.0	333	3.1
実施例5	100	13.8	24.4	2.4	21.9	259	4.0
実施例6	100	13.8	30.8	3.1	27.5	218	4.3
実施例7	100	13.8	37.8	3.8	34.1	181	4.9
実施例8	100	42.8	7.8	0.8	8.6	400	2.1
実施例9	100	42.8	11.9	1.2	10.8	368	2.1
実施例10	100	42.8	17.0	1.8	15.4	372	2.2
実施例11	100	42.8	22.7	2.3	20.4	325	2.3
実施例12	100	42.8	29.2	2.9	26.3	253	2.5
実施例13	100	42.8	36.7	3.7	33.0	214	2.7
実施例14	100	42.8	45.2	4.5	40.7	178	3.3
実施例15	100	33.2	6.4	0.7	7.7	407	2.0
実施例16	100	33.2	10.0	1.1	12.4	394	2.0
実施例17	100	33.2	14.3	1.7	17.5	380	3.2
実施例18	100	33.2	19.0	2.1	23.3	331	3.7
実施例19	100	33.2	24.6	2.7	29.9	267	4.1
実施例20	100	33.2	30.7	3.5	37.5	217	4.1
実施例21	100	33.2	38.0	4.2	46.7	160	4.8
比較例1	Ag100	PbO 5.5	SiO ₂ 0.8	0.5	5.0	150	9.0
比較例2	~100	~21.5	~ 2.4	2.1	19.3	122	11.0
比較例3	~100	~50.0	~ 5.8	5.0	45.0	98	18.0
比較例4	Cu100	PbO 5.5	SiO ₂ 0.8	0.5	5.0	121	15.0
比較例5	~100	~21.5	~ 2.4	2.1	19.3	95	15.0
比較例6	~100	~50.0	~ 5.8	5.0	45.0	68	15.0
比較例7	Ni100	PbO 5.5	SiO ₂ 0.8	0.5	5.0	150	13.0
比較例8	~100	~21.5	~ 2.4	2.1	19.3	114	15.0
比較例9	~100	~50.0	~ 5.8	5.0	45.0	78	15.0

て許容温度を高めることが出来るばかりではなく、該許容温度のバラツキが少ないことが確認された。

また、本実施例と比較例における耐酸性を調べるために次のような実験を行った。

前記実施例中から実施例1を、また比較例中から比較例7を夫々選出し、各面発熱体を濃度10%、温度45±5℃の塩酸液中に、浸漬し、抵抗発熱回路の重量変化を調べたところ、実施例1は500時間経過後でも重量変化は見られなかったのに対し、比較例7は10時間後には重量が8%減少して回路表面に劣化が見られ、更に24時間後には抵抗発熱回路として役に立たない程度まで劣化していた。従って、本発明の実施例は耐酸性に優れていることが確認された。

また、抵抗発熱回路の温度は前式「 $W = V^2 / R$ 」に示すように該回路に印加する電圧、該回路の抵抗値により決定されるから、次式

$$R = \rho \cdot (l / w)$$

$$W_a = (100^2 / R_a) \quad \dots (3)$$

$$W_b = (200^2 / R_b) \quad \dots (4)$$

となるから、式(2)を式(4)に代入すれば

$$W_b = (4 \cdot 100^2 / 4 R_a) = W_a$$

つまり、上式から実施例2のペーストはパターンの変更により200Vでも使用することが出来る。またどの実施例でも同じである。

しかし、第1図示のようなパターンを幅1.5mm(幅を1/2)、全長5438mm(長さを2倍)に変更してペーストの回路を基板上に形成すること、即ちパターンを全長に亘って決められた細幅状態で均一に形成することは生産性に通しないばかりではなく、使用中に回路が断線する危険性がある。

そこで100V印加時の許容温度が260℃以下の実施例5, 6, 7, 12, 13, 14, 19, 20, 21の各面発熱体、許容温度が120℃以下の比較例3, 5, 6, 8, 9の各面発熱体について印加時の電圧を150Vとした以外は電圧100Vと同様方法で許容温度を調

R: 抵抗、 ρ : 特定係数、

l: パターン全長、w: パターン幅

から明らかなように、抵抗値Rは特定係数(ペースト組成)に左右されるのみならず、パターンの幅、全長によって決定される。

つまり第1図に示すパターン(線幅3mm、全長2719mm)のようにこれら線幅、全長が変わればたとえ ρ が同じであってもRが変わるからWも変わってしまい、当然Wに依存する温度も変わってくる。

例えば実施例2の回路の全長、幅を適宜に変えることにより200Vで使用することも出来ることとなる。ちなみにパターンの回路全長を2倍に、また回路幅を1/2にすれば同じ出力(W)が得られることが分かる。

$$R_a = \rho \cdot (l / w) \quad \dots (1)$$

$$R_b = \rho \cdot (2l / 0.5w)$$

$$= 4 \cdot \rho \cdot (l / w)$$

$$= 4 \cdot R_a \quad \dots (2)$$

また、

べ、その結果を表-2に示す。

表-2

試料番号	許容温度 ℃ / 150V時
実施例 5	462
実施例 6	372
実施例 7	288
実施例 12	451
実施例 13	363
実施例 14	281
実施例 19	458
実施例 20	370
実施例 21	286
比較例 3	139
比較例 5	140
比較例 6	102
比較例 8	162
比較例 9	110

表-2から明らかなように、本発明実施例は150Vを印加した場合であっても、回路パタ

ーンを変更しなくとも比較例に比して極めて高い許容温度が得られることが確認された。

また、現在一般家庭用の電圧は100Vであるが、将来、電圧が200Vに変更されることが予想されるので、100V印加時の許容温度が200℃以下の実施例7、14、21の各面発熱体、許容温度が100℃以下の比較例3、5、6、9の各面発熱体について印加時の電圧を200Vとした以外は電圧100Vと同様方法で許容温度を調べ、その結果を表-3に示す。

表-3

試料番号	許容温度 ℃ / 200V時
実施例 7	439
実施例 14	427
実施例 21	435
比較例 3	158
比較例 5	161
比較例 6	130
比較例 9	147

「Ag100 : Pd13.8 : B₂O₃ + ZnO46.5 : エチルセルローズ4.7 : 酢酸2-(2-ブトキシエトキシ)エチル41.8」、実施例23「Ag100 : Pd42.8 : B₂O₃ + ZnO68.0 : エチルセルローズ8.9 : 酢酸2-(2-ブトキシエトキシ)エチル81.1」、実施例24「Ag100 : Pd33.2 : B₂O₃ + ZnO46.7 : エチルセルローズ5.1 : 酢酸2-(2-ブトキシエトキシ)エチル57.1」で前記実施例1~21と同様の方法で夫々の面発熱体(抵抗値は40Ωとした)を作成し、各面発熱体に印加時の電圧を200Vとした以外は前記実施例1~21と同様方法で許容温度を調べたところ、実施例22は303℃、実施例23は261℃、実施例24は299℃であった。

(発明の効果)

このように本発明によるときは、本発明面発熱体用ペーストを抵抗発熱回路に用いると、従来のような面発熱体用ペーストを用いた回路に比して許容温度が高く、かつ許容温度のバラツ

表-3から明らかなように、本発明実施例は200Vを印加した場合であっても、回路パターンを変更しなくとも比較例に比して極めて高い許容温度が得られることが確認された。

また前記実施例中から選出した実施例1と、比較例中から選出した比較例7の面発熱体について印加電圧200V時の昇温状態を調べ、その結果を第3図中に実施例1を曲線Aとして、また比較例7を曲線Bとして夫々示した。

第3図に示すように本発明実施例1は電圧を印加12分後には早くも温度400℃に達し、更に温度は上昇し、18分後に回路が破損したのに対し、従来ペーストを用いた比較例7は電圧を印加4分後には回路の温度上昇が停滞し始め、12分後には回路に破損が生じた。

第3図から明らかなように、本発明実施例では200Vという高電圧が印加されても許容温度が高く、しかも抵抗加熱回路として優れた安全性を有することが分かる。

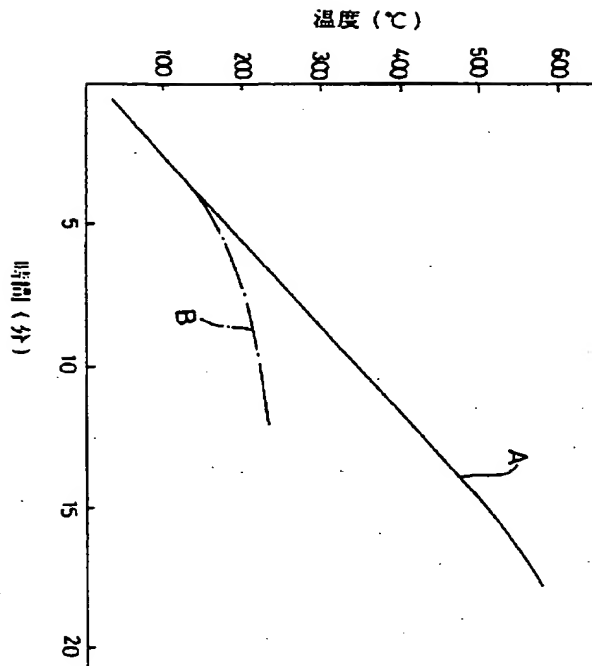
そこでペーストの組成を変えた実施例22

キが少ない等の効果を有する。

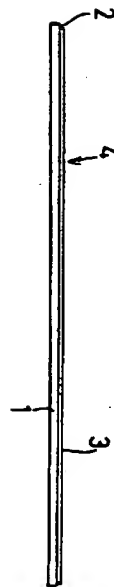
4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明面発熱体用ペーストを用いた抵抗発熱回路の1実施例の平面図、第2図は第1図の側面図、第3図は抵抗発熱回路の時間と温度変化との関係を示す特性線図である。

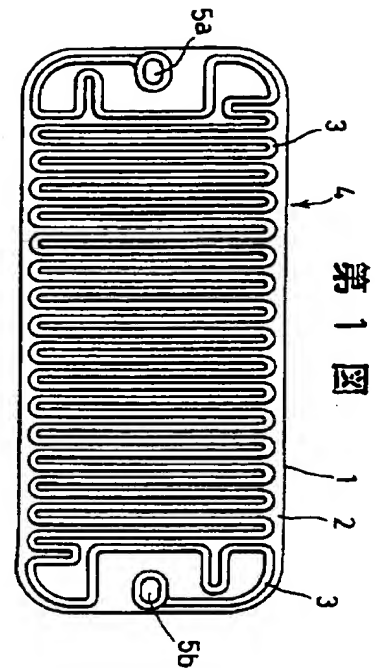
特許出願人 株式会社河合楽器製作所
代理人 北 村 欣 一
外3名



第3図



第2図



第1図

手続補正書

2.12.28

平成 年 月 日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

平成2年特許願第 325778 号

2. 発明の名称

面発熱体用ペースト

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

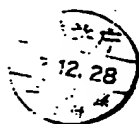
141 株式会社可合楽器製作所

4. 代理人

東京都港区新橋2丁目18番1 0002 弁理士 北村 欣一
電話 903-78110(R)

5. 補正命令の日付(目録)

平成 年 月 日



6. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

7. 補正の内容

1. 明細書の第9頁の表-1の上から第2段目左から第3欄の「Pb」を「Pd」と訂正する。